

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 64-040371  
(43) Date of publication of application : 10.02.1989

(51) Int. Cl. B41M 5/00  
B41J 3/04  
D21H 1/28  
D21H 1/38

(21) Application number : 62-197437. (71) Applicant : HONSHU PAPER CO LTD.

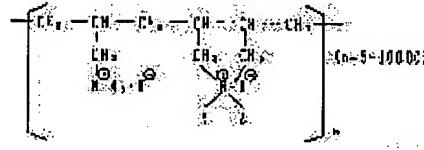
(22) Date of filing : 07.08.1987 (72) Inventor : SUGAYA HIROAKI  
YOSHIZUMI TSUNETO

(54) INK JET RECORDING SHEET

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an ink jet recording sheet having excellent balance between water resistance and light resistance, free of browning and showing clear tones, by incorporating a specified polyallyl-diallylamine derivative into a base or a coated layer provided on the base.

**CONSTITUTION:** A polyallyl-diallylamine derivative of formula (I) is incorporated in a base or a coated layer provided on the base. In the formula, n is 5W10,000. If n is less than 5, water resistance is unsatisfactory, whereas if n is more than 10,000, an aqueous solution prepared by using the derivative has a high viscosity, and is poor in workability. The derivative is ordinarily used in an amount of 0.005W5g/m<sup>2</sup>, preferably, 0.01W4g/m<sup>2</sup>, based on the base. Other than the derivative, the base or the coated layer comprises an inorganic or organic pigment, an adhesive or the like. In the formula, n is 5W10,000, X<sup>-</sup> is a chloride ion, bromide ion, iodide ion, nitrate ion, phosphate ion, acetate ion, benzoate ion or p-toluenesulfonate ion, and each of Y and Z is H or a 1W2C alkyl.



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-40371

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

B 41 M 5/00  
B 41 J 3/04  
D 21 H 1/28  
1/38

識別記号

101

序内整理番号

B-7915-2H  
Y-8302-2C  
Z-7003-4L  
D-7003-4L

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録シート

⑯ 特願 昭62-197437

⑰ 出願 昭62(1987)8月7日

⑱ 発明者 菅谷 浩明 千葉県船橋市宮本1-9-3

⑲ 発明者 吉積 恒人 東京都江戸川区東篠崎町5280-1119

⑳ 出願人 本州製紙株式会社 東京都中央区銀座5丁目12番8号

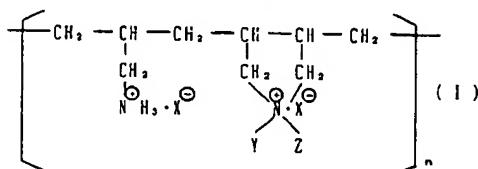
㉑ 代理人 弁理士 中村 稔 外4名

明細書

1. 発明の名称 インクジェット記録シート

2. 特許請求の範囲

支持体又は該支持体上の塗工層に、次式：



(ただし、式中、nは5～10000、X-は塩化物イオン、臭化物イオン、汎化物イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、酢酸イオン、安息香酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオンを表し、Y、ZはそれぞれH又はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基を表す。)

を有するポリアリルージアリルアミン導体を含有せしめたことを特徴とするインクジェット記録シート。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、水性インクによるインクジェット記録シートに関し、特に、シート上に記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明で、かつ耐水性と耐光性のバランスの改善されたフルカラー記録に適したインクジェット記録シートに関する。(従来技術及びその問題点)

従来より、インクドット密度が3～5ドット/mmのような解像度の比較的低く、かつ高速記録が可能であるとともに多色(マルチカラー)記録に適した記録用紙を得るために、塗工用組成物に染料定着剤としてカチオン性ジシアジアミド樹脂を配合することは公知である(特開昭61-125878号公報)。

しかしながら、上記の組成物を使用した場合には耐水性は改善されるものの、耐光性はそれほど改善されず、特に、マゼンタに対する耐光性が不充分であるなど問題となっていた。また、ブラックインクが室内放置によって茶色に変色するなど

特開昭64-40371 (2)

問題となっていた。

(発明の目的)

従って、本発明は上記の問題点を解消し、耐水性と耐光性とのバランスに優れ、かつ茶変がなく記録画像の色調が鮮明で、低解像度のマルチカラーから高解像度のマルチカラー記録に適したインクジェット記録シートを提供することを目的とする。

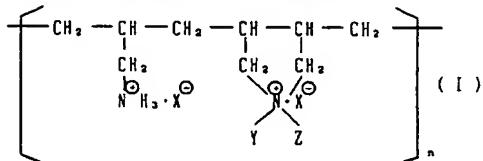
本発明者らは、上記の問題点を解決するため、塗工用組成物に使用する染料定着剤について種々検討した結果、染料定着剤として、特開昭61-58788号、同61-61877号公報等に記載されるようなポリアリルアミン誘導体に使用されているアリルアミンモノマーと、特開昭61-74880号公報等に記載されているようなポリジアリルアミンに使用されているジアリルアミンモノマーとをコモノマーとして使用した共重合体を使用することにより、上記の問題点が解決されることを見出し、本発明に到ったものである。即ち、上記のポリアリルアミン又はポリジアリルア

ミンのようなポリマーを染料定着剤として使用すると、耐水性と耐光性とのバランスが劣り、特にマゼンタに対する耐光性が劣り、更に、ブラックインクの茶変がやはり生じるなどの欠点があるにも係わらず、モノマーとしてアリルアミンとジアリルアミンとを使用した共重合体を使用した場合には、これらの欠点が解消し、上記両ポリマーを併用した場合以上の相乗効果が得られたのである。本発明はこのような知見に基づいて成されたものである。

(発明の構成)

従って、本発明は：

支持体又は該支持体上の塗工層に、次式：



(ただし、式中、 $n$ は5~10000、 $\text{X}^{\ominus}$ は塩化物イオン、臭化物イオン、沃化物イオン、硝

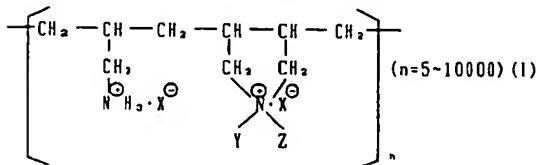
酸イオン、リン酸イオン、酢酸イオン、安息香酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオンを表し、Y、ZはそれぞれH又はC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>のアルキル基を表す。)

を有するポリアリルジアリルアミン誘導体を含有せしめたことを特徴とするインクジェット記録シート、

に関するものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で使用するポリアリルジアリルアミン誘導体は、以下の一般式で表わされる。



(上式中 $\text{X}^{\ominus}$ は塩化物イオン、臭化物イオン、沃化物イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、酢酸イオン、安息香酸イオン、p-トルエンスル

ホン酸イオンを表わし、Y、ZはH又はC<sub>1</sub>~C<sub>2</sub>のアルキル基を表わす。)

上記一般式における $n$ は5~10000で、好みくは10~1000である。 $n$ が5より小さいと耐水性が不十分であり、10000より大きいと、水溶液にした際、粘度が高く、作業性に乏しい。本発明で使用するポリアリルジアリルアミン誘導体は公知であり、市販されている。

本発明のポリアリルジアリルアミン誘導体は支持体に対し通常0.005~5g/m<sup>2</sup>、好みくは0.01~4g/m<sup>2</sup>で使用される。

本発明におけるポリアリルジアリルアミン誘導体は支持体中に含めてもよく、又塗工層中に含めてもよい。

支持体又はその塗工層には、上記ポリマーの他に無機又は有機顔料や接着剤等を含有させてもよい。

無機顔料としては例えば軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン(白土)、タルク、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化チタン、酸

特開昭64-40371 (3)

化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サテンホワイト、合成ケイ酸アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、合成シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、水和アルミニウム、酸化アルミニウム、リトボン、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色顔料が挙げられる。

有機顔料としてはステレン系プラスチックビグメント、アクリル系プラスチックビグメント、尿素樹脂ビグメント、尿素ホルマリン樹脂系ビグメント、ポリアミド樹脂系ビグメント等が用いられる。これらの顔料は、組合せて用いてもよい。

接着剤としては、例えば、酸化釹粉、エーテル化釹粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タン白、ポリビニルアルコールや、カチオン化ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコールの誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のステレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エス

ル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂、等の熱硬化性合成樹脂系等の水性接着剤、及びポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤が単独あるいは組合せて用いられる。

これらの接着剤は一般に顔料100部に対し、5部～250部、好ましくは10部～200部の割合で用いられる。

他の添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、流动性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸漬剤、着色染料、着色顔料、螢光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイオ剤、耐水化剤等を適宜配合することも出来る。

本発明のポリアリルージアリルアミン誘導体お

より必要なら上記無機顔料、接着剤、添加剤等を支持体に含有または支持体上に設ける方法としては、ポリマー等を水に分散あるいは溶解させたものを、紙の抄紙工程前の紙匹調成工程で添加した後抄紙したり、もしくは塗工液に含めて支持体に塗工液を通常の塗工機を用いて塗布乾燥せらるなどする方法がある。

支持体としては、通常、紙が用いられる。しかし、例えば、フィルム、不織布、合成紙、合成パルプシート、布等も使用可能である。

支持体上に塗工しただけのシートは、そのままでも本発明による記録用シートとして使用出来るが、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱及び/又は加圧下ロールニップ間を通して表面の平滑性を与えることも可能である。この場合、スーパーカレンダー加工による適度な加工は、せっかく形成した粒子間の空隙によるインク吸収性を低下させることになるので加工程度は制限されることがある。

本発明で云う水性インクとは、下記着色剤及び

溶媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。

着色剤としては直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料が好ましく用いられる。

液媒体としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えばジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル等が好ましい。

その他の添加剤としては例えばpH調節剤、金属封鎖剤、防バイオ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、界面活性剤、及び防錆剤等が挙げられる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により更に詳述するが、本発明の範囲はこれらの例により限定されるものではない。尚、実施例、比較例で示す部及び%は重量部及び重量%を意味する。更に、実施例等における測定は、以下のように行った。

特開昭64-40371(4)

1. 耐光性：

供試記録シートについてIBM 3852インクジェットプリンターを用いてブラック(Bk)、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)の各インクでベタ印字して得た画像部をキセノンフェードメータ(ATLAS Ci35W-2)で40℃、60%RH、0.371W/m<sup>2</sup>のエネルギーを24時間照射し、照射前後の色濃度をマクベスデンシトメーターRD-918で測定し、照射後の色濃度を照射前の色濃度で除した値を百分率換算し、残存率として示した。

2. 耐水性：

供試記録シートについてIBM 3852インクジェットプリンターでBk、Y、M、Cの各インクで印字した画像部について、20℃の流水中に5分間浸漬し、浸漬前後の濃度をマクベスデンシトメーターRD-918で測定し、浸漬後濃度を浸漬前濃度で除した値を百分率換算し、残存率として示した。

3. 茶変：

供試記録シートについてIBM 3852インクジェットプリンターでブラック(Bk)をベタ印字し通常の蛍光灯を点灯した居室の机上に曝露し、2週間後ブラックの印字部分の色相が茶色ないしセピア色に変色しているものを×とし、変化のないものを○とする。

4. 塗膜の湿潤摩擦抵抗：

供試記録シートについて20℃の流水中に5分間浸漬後、その表面を指でなぞり、塗膜の脱離を観察する。塗膜が容易にとれる場合を×、とれないものを○とする。

実施例1

漬水度350mLのLBKP(広葉樹漂白クラフトパルプ)80部及び漬水度400mLのNBKP(針葉樹漂白クラフトパルプ)20部からなるパルプスラリー中にタルク20部、ポリアクリラミド0.5部、硫酸アルミニウム1.5部を加えて常法により64g/m<sup>2</sup>の紙を抄造し、途中に設けたサイズプレス装置で水91部に、シリカ(ファインシリ

SP-20:徳山ソーダ(製)5部、カチオン顎粉(KATO KOTE 485:王子ナショナル(製)2部、ポリアリルージアリルアミン誘導体(平均分子量30,000、一般式(I)中のX=C<sub>2</sub>、Y=H)(PAD-10:昭和電工(製)2部を配合してなるサイズプレス液(固型分9部)を80g/m<sup>2</sup>塗布し、乾燥したシートを実施例1の記録シートとした。この記録シートの耐水性及び耐光性等を評価した結果を下記の第1表に示す。

比較例1

実施例1のポリアリルージアリルアミン誘導体に代えてポリアリルアミン塩酸塩(平均分子量=7,500~11,000)(PAA-HC2-3L:日東纺績(製))を使った以外は実施例1と同様にして記録シートを得た。評価結果を第1表に示す。

実施例2

市販の上質紙(米坪量64g/m<sup>2</sup>、ステキヒトサイズ度1.5秒)に顔料として合成ケイ酸アルミニウムをペイントシェーカー分散機でコールターカウンターTA-II型粘度分布測定機による平均

粒子径が7μmになるように分散し、次に固形分35%のスラリーを100部、凝結助剤として炭酸マグネシウムの固形分20%スラリーを3.5部、ポリビニルアルコール(ボバール117:鶴ヶ島製)の10%水溶液70部、アセトアセチル化ポリビニルアルコール(重合度1100、アセトアセチル基含量6モル%)ゴーセファイマーZ-200:日本合成化学(製))の10%水溶液10部、ポリアリルージアリルアミン誘導体(平均分子量30,000、一般式(I)中X=C<sub>2</sub>、Y=Z=H)(PAD-10:昭和電工(製)15部からなる液(固型分18重量%)に、更に水を加えて20%とした塗工液をマイヤーバーで固形分12g/m<sup>2</sup>となるように塗工した。次いで乾燥し、記録シートを得た。該シートをIBM 3852-2インクジェットプリンターを用いてブラック(Bk)、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)の各色をベタ印字した後、印字面について評価し、下記第1表の結果を得た。

特開昭64-40371(5)

実施例3

実施例2の上質紙に顔料として合成シリカ(ファインシルX-60:徳山曹達製)を50部、ポリビニルアルコール(ボバール117:鶴塚レ製)の10%水溶液を250部、アセトアセチル化ポリビニルアルコール(重合度1100、アセトアセチル基含量6モル%) (ゴーセファイマ-200:日本合成化学製)の10%水溶液30部、ポリアリルージアリルアミン誘導体(平均分子量30,000、一般式(I)中のX=C<sub>2</sub>、Y=Z=H)(PAA-10:昭和電工製)15部からなる液(固形分18重量%)に更に水を加えて12%とした塗工液をマイヤーバーで固形分10g/m<sup>2</sup>となるよう塗工した。次いで実施例2と同様の方法で記録シートを得た。その結果を第1表に示す。

比較例2

実施例2のポリアリルージアリルアミン誘導体に代えてジシアソジアミドホルマリン縮合物(粘度1.0cps/10℃、pH4(1%水溶液)、比重

1.145)(ネオフィックスFY:日華化学製)の相当量を使った以外は実施例2と同様の方法によって記録シートを得た。この記録シートの評価結果を下記第1表に示す。

比較例3

実施例3のポリアリルージアリルアミン誘導体の代わりにポリアリルアミン塩酸塩(PAA-HC<sub>2</sub>-3L:日東紡績製)を相当量を使った以外は実施例3と同様にして記録シートを得た。この記録シートの評価結果を下記第1表に示す。

比較例4

比較例3のポリアリルアミン塩酸塩を2倍量加えた以外は実施例3と同様にして記録シートを得た。この記録シートの評価結果を下記第1表に示す。

比較例5

実施例3のポリアリルージアリルアミン誘導体をポリジアリルアミン塩(平均分子量120,000)(PAS-H-10L:日東紡績製)とし、相当量を使った以外は実施例3と同様の方法によって記録シ

トを得た。この記録シートの評価結果を下記第1表に示す。

第1表

定着剤の記載 量 (g/m <sup>2</sup> )	本 実 験	耐光性(残存率%)			耐水性(残存率%)			混潤摩耗抵抗		
		Bk	Y	M	C	Bk	Y			
1.6	○	76	90	60	95	89	100	82	100	
比較例1	○	—	—	—	—	—	—	—		
比較例1	1.6	×	52	78	31	95	82	100	58	98
実施例2	0.7	○	89	95	65	95	95	100	83	100
実施例3	0.3	○	96	97	76	98	98	100	91	100
比較例2	0.7	×	90	96	32	90	92	100	81	97
比較例3	0.3	△	96	98	76	100	60	82	47	80
比較例4	0.7	×	71	88	49	69	100	100	85	100
比較例5	0.3	×	94	98	78	98	97	100	90	98

(発明の効果)

本発明によれば、ポリアリルージアリルアミン誘導体の使用により記録シートの耐水性と耐光性とが高度にバランスされ、マゼンタに対する耐光性も改善され、また茶変も生じず、インクジェット記録シートとして好適なものが得られる。